

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3409080 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 34 09 080.0
㉑ Anmeldetag: 13. 3. 84
㉒ Offenlegungstag: 19. 9. 85

㉓ Int. Cl. 4:
C 09 D 5/02

C 09 D 3/66
C 09 D 3/81
C 09 D 3/52
C 09 D 5/38
B 05 D 7/16
B 05 D 7/26
B 05 D 5/06

DE 3409080 A1

Behördeneigentum

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Stahl, Hans-Georg, Dipl.-Chem. Dr., 2900 Oldenburg,
DE; Schwindt, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 5090
Leverkusen, DE; Nachtkamp, Klaus, Dipl.-Chem. Dr.,
5000 Köln, DE

㉖ Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen und deren Verwendung zur Herstellung von Metalleffektlackierungen

Zur Herstellung von Metalleffektlackierungen nach dem Zweischicht-Naß-in-Naß-Lackierverfahren eignen sich wäßrige Dispersionen auf Basis ausgewählter Polyester und/oder Acrylatharze, wasserlöslicher Aminoplastharze, Emulgator, Aluminiumbronze, organischer Lösungsmittel und ggf. weiterer Hilfsmittel.

DE 3409080 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Metall-
effekt-Basislacks auf Basis von
- 5 A) 10-30 Gew.-Teilen ölfreiem Polyester, Alkyd-
harz und/oder Polyacrylatharz,
- B) 2,5-15 Gew.-Teilen wasserlösliches Aminoplast-
harz,
- C) 2-10 Gew.-Teilen Aluminiumbronze,
- D) 0,1 - 10 Gew.-Teilen nicht-löslichem Emulgator,
- 10 E) organischem Lösungsmittel und gegebenenfalls
- F) weiteren Hilfsmitteln,
- dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente A
ein Harz mit einer Säurezahl von höchstens 30 und
einer Hydroxylzahl von höchstens 150 verwendet und
15 dieses in Form einer wäßrigen Dispersion mit einem
Festkörpergehalt von 30 bis 50 Gew.-% mit den
übrigen Komponenten mischt.
- 2) Verwendung nach Verfahren gemäß Anspruch 1 herge-
stellter Dispersionen zur Herstellung von Metall-
20 effekt-Zweischicht-Lackierungen.

13-00-04

3409080

.2.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Pv-klu/c

12. März 1984

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen
und deren Verwendung zur Herstellung von Metall-
effektlackierungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
wäßriger Dispersionen auf Basis einer Polyester-, Alkyd-
harz- oder Polyacrylatharzdispersion, Aluminiumbronze,
sowie die Verwendung dieser Dispersionen zur Herstellung
5 von Metalleffektlackierungen.

Metalleffektlackierungen erfreuen sich großer Belieb-
theit, insbesondere bei den Käufern von Kraftfahrzeugen.
Zur Beschichtung bedient man sich dabei vornehmlich des
Zweischicht-Naß-in-Naß-Lackierverfahrens, wobei zu-
10 nächst ein pigmentierter, Aluminiumbronze enthaltender
Basislack aufgespritzt wird, der nach kurzer Zwischen-
ablüftung ohne zwischenzeitliches Einbrennen mit einem
Klarlack überspritzt wird. Beide Schichten werden an-
schließend gemeinsam eingebrannt. Dieses Zweischicht-
15 Lackierverfahren vereinigt Produktionssicherheit mit
hoher technischer Qualität der erhaltenen Lackierungen.
Im Hinblick auf Umweltschutz und Rohstoffkosten ist es

erwünscht, die Lacke in Form wäßriger Dispersionen einzusetzen.

Hauptproblem der Metalleffekt-Zweischicht-Lackierung bei Verwendung wäßriger Dispersionen ist eine verminderte
5 Haftung des Klarlacks auf dem Basislack und ein ungleichmäßiger Metalleffekt.

Zu beachten ist weiterhin, daß zur Lösung des erfindungsgemäßen Problems nur solche Maßnahmen tauglich erscheinen, die ohne allzu hohe Scherenergie
10 auskommen, da andernfalls die blättchenförmigen Aluminiumbronzeteilchen zerstört werden und der erreichbare Metalleffekt leiden würde.

Aus der europäischen Patentanmeldung 38 127 sind wäßrige Basislacke für Metalleffekt-Zweischicht-
15 Lackierungen auf der Grundlage eines teilvernetzten polymeren Mikrogels bekannt, das pseudoplastischen oder thixotropen Charakter besitzt. Die europäische Patentanmeldung 69 936 betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen, die als Basis-
20 lacke für Metalleffekt-Zweischicht-Lackierungen verwendet werden können, wobei ungesättigte Verbindungen in Gegenwart von Celluloseester polymerisiert werden. Beide Anmeldungen können jedoch die oben geschilderte Aufgabe nicht lösen.

25 Überraschenderweise führt ein Verfahren zum Ziel, wonach man einer Bindemitteldispersion Pigment, Aluminium-

- 3 -
.4.

bronze und einen Emulgator zugibt. Man erhält auf diese Weise einen unmittelbar applizierbaren wäßrigen Metalleffekt-Basislack für die Zweischicht-Lackierung. Daraus hergestellte Basislackierungen zeigen hervorragende
5 Zwischenschichthaftung zum Klarlack und einen Metalleffekt, der beim Naß-in-Naß-Auftrag des Klarlacks störungsfrei erhalten bleibt.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Metalleffekt-Basislacks auf
10 Basis von

- A) 10-30 Gew.-Teilen ölfreiem Polyester, Alkydharz und/oder Polyacrylatharz,
- B) 2,5-15 Gew.-Teilen wasserlöslichem Aminoplastharz,
- C) 2-10 Gew.-Teilen Aluminiumbronze,
- 15 D) 0,1-10 Gew.-Teilen nicht-ionischem Emulgator,
- E) organischem Lösungsmittel und gegebenenfalls
- F) weiteren Hilfsmitteln,

dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente A ein Harz mit einer Säurezahl von höchstens 30 und einer
20 Hydroxylzahl von höchstens 150 verwendet und dieses in Form einer wäßrigen Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30 bis 50 Gew.-% mit den übrigen Komponenten mischt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von derart hergestellten Dispersionen zur Herstellung von Metalleffekt-Zweischicht-Lackierungen.

5 Bevorzugte ölfreie Polyester und Alkydharze A) besitzen eine mittlere Funktionalität pro Molekül von 2,5 bis 10,

einen mittleren Kondensationsgrad pro Molekül von 10 bis 25, wobei der Kondensationsgrad die Summe der Monomerbausteine in der Kette des Polymermoleküls angibt,

10 einen mittleren Urethangruppengehalt pro Molekül von 3 bis 6 und

Reste einkondensierter 2.2-Di(hydroxymethyl)carbonsäuren und/oder Hydroxypivalinsäure entsprechend einer Säurezahl von 15 bis 30 enthalten, die zu mindestens 80 % neutralisiert sind.

15 Unter "Alkydharzen" werden in dieser Anmeldung fettsäure-, öl- und Isocyanat-modifizierte Polyester verstanden.

Für die Synthese der Polyester bzw. Alkydharze A bevorzugte Säurekomponenten sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte oder ungesättigte und/oder aromatische mehrbasische Carbonsäuren, vorzugsweise 20 Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen pro Molekül oder deren veresterungsfähige Derivate (z.B. Anhydride oder 25 Ester), z.B. Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure,

- 8 -
· 6 ·

Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Fumarsäure und Maleinsäure. Phthalsäureanhydrid ist die gebräuchlichste Säurekomponente. Die Polyester bzw. Alkydharze A sollen nicht mehr als 20 Mol-%, bezogen auf die einkondensierten Polycarbonsäurereste, Fumar- und Maleinsäurereste enthalten.

Für die Synthese der Polyester bzw. Alkydharze A bevorzugte Alkohole sind aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Alkohole mit 1-15, vorzugsweise 2-6 C-Atomen, und 1-6, vorzugsweise 1-4, an nicht-aromatische C-Atome gebundenen OH-Gruppen pro Molekül, z.B. Glykole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3, und -1,4, 2-Ethylpropandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, Neopentylglykol, 2,2-Trimethylpentandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4, 1,2- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Adipinsäure-bis-(ethylenglykolester); Etheralkohole wie Di- und Triethylenglykol, Dipropylenglykol; Dimethylolpropionsäure, oxalkylierte Bisphenole mit zwei C₂-C₃-Oxalkylgruppen pro Molekül, perhydrierte Bisphenole; Butantriol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit; kettenabbrechende einwertige Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Propanol, Butanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol, Hydroxypivalinsäure. Die gebräuchlichsten Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Pentaerythrit.

- 6 -

. 7.

5

10

15

25

Tallölfettsäure sowie synthetische Fettsäuren, die durch Konjugierung oder Isomerisierung aus natürlichen ungesättigten Ölen oder Fettsäuren hergestellt sein können. Bevorzugte gesättigte Fettsäuren sind z.B.

5 Kokosölfettsäuren, α -Ethylhexansäure, Isononansäure (3,4,4-Trimethylhexansäure) sowie Palmitin- und Stearinsäure und synthetische gesättigte verzweigte Fettsäuren.

Das als Zahlenmittel bestimmte Molekulargewicht der Polyester bzw. Alkydharze A beträgt 2000 - 10.000

10 (bis zu Molekulargewichten von 5000 dampfdruckosmometrisch bestimmt in Dioxan und Aceton, wobei bei differierenden Werten der niedrigere Wert als korrekt angesehen wird; bei Molekulargewichten über

15 5000 membranosmometrisch in Aceton bestimmt).

Bevorzugte Polyacrylatharze A erhält man durch Copolymerisation von Vinyl- bzw. Vinylidenmonomeren, wie z.B. Styrol, α -Methylstyrol, o- bzw. p-Chlorstyrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, (Meth-) Acrylsäure, (Meth-)Acrylnitril, Acryl- und Methacrylsäurealkylester mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, beispielsweise Ethylacrylat, Methylacrylat, n- bzw. iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methylmethacrylat,

20 Ethylmethacrylat, n- bzw. iso-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isooctylmethacrylat und gegebenenfalls Mischungen derselben; Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit

25

2-4 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. 2-Hydroxyethyl-(meth)-acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth-)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth-)acrylat; Trimethylolpropanmono(meth-)acrylat, Pentaerythritmono(meth-)acrylat und deren Ester mit Fettsäuren, Diester der Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure mit 4-8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente; Acrylnitril, (Meth)acrylsäureamid, Vinylester von Alkanmonocarbonsäuren mit 2-5 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat oder Vinylpropionat oder Mischungen der genannten Monomeren, N-Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid.

Bevorzugte Monomere sind Styrol und (Meth)Acrylsäurealkylester mit 1-8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, das Veresterungsprodukt aus Fettsäure und Hydroxyalkylacrylaten und deren Mischungen.

Die Polyacrylatharze A besitzen mittlere Molekulargewichte \bar{M}_n von 1000-20 000, wobei die Molekulargewichte wie oben für die Polyester bzw. Alkydharze A beschrieben, bestimmt werden können.

Die Monomeren werden im wesentlichen in den gleichen Verhältnissen, wie sie zur Polymerisation eingesetzt sind, in das Copolymerisat A eingebaut, wobei die einpolymerisierten Einheiten im wesentlichen statistisch verteilt sind.

Bevorzugte Isocyanate für die Einführung der Urethangruppen in die Polyester bzw. Alkydharze I sind Poly-

isocyanate mit 4 bis 25, vorzugsweise 4 bis 16, C-Atomen und 2 bis 4, vorzugsweise 2, Isocyanatgruppen pro Molekül, also aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Diisocyanate, wie sie beispielsweise

5 in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 61-70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75-136, beschrieben werden, z.B. 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat,

10 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, ω, ω' -Diisocyanatodipropyl-ether, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 2,2- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl-

15 isocyanat ("Isophorondiisocyanat"), 2,5- und 3,5-Bis(isocyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronaphthalin, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanatomethyl)-4,7-methano-hexahydroindan, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanato)-4,7-methano-hexahydroindan, Dicyclohexyl-

20 2,4'- und -4,4'-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydro-toluylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, ω, ω' -Diisocyanato-1,4-diethylbenzol, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichlordiphenyl, 4,4'-

25 Diisocyanato-3,3'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diphenyl-diphenyl, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanate wie 2,4- bzw. 2,6-Toluylen-diisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-

30 3,3'-Diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-Xylylen-diisocyanat, aber auch die Triisocyanate wie 2,4,4'-Triisocyanato-diphenylether, 4,4',4''-Triisocyanatotriphenyl-

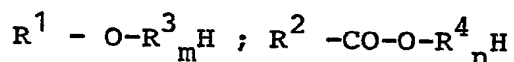
methan, Tris(4-isocyanatophenyl)-thiophosphat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen aliphatischen und cycloaliphatischen Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)-methan und 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat.

Wasserlösliche Aminoplastharze B im Sinne der Erfindung sind gegebenenfalls modifizierte und plastifizierte Harnstoffharze, Melaminharze sowie Guanamin- und Sulfonamidharze. Es handelt sich dabei jeweils um Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Melamin, Guanamin und Sulfonamid, die üblicherweise im alkalischen Medium hergestellt werden.

Bevorzugte Emulgatoren D sind in Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 10, 449-473, Verlag Chemie, Weinheim 1975, und in McCutcheon's "Detergents & Emulsifiers", McCutcheon Division, Mc Publishing Co., Glen Rock, N.J. (1979) beschrieben.

Bevorzugte nichtionische Emulgatoren sind Verbindungen der Formel



worin R^1 und R^2 eine aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Gruppe mit 7-25 C-Atomen, R^3 und R^4 C_2H_5O , C_3H_7O oder C_4H_9O und m und n ganze Zahlen von 3 bis 100 bedeuten.

- 5 Ferner sind auch Oligomere und Polymere als Emulgatoren oder emulsionsstabilisierende Substanzen verwendbar. Darunter fallen z.B. Schutzkolloide wie Casein, teilweise und völlig verseiftes Polyvinylacetat, Polymerisate und Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon.
- 10 Für die Herstellung der Emulgatoren D besonders bevorzugte Tenside sind Alkyl-, Acyl-, Aryl-, Alkylarylpolyglykoether, die 10-20 C-Atome im Alkyl-, Acyl-, Aryl- oder Alkylarylrest aufweisen und durch Alkoxylierung von in der Tensidchemie üblichen Alkanolen, Carbonsäuren,
- 15 Phenolen oder Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid entstehen. Bei diesen Ethylenoxid/Propylenoxid-mischethern kann es sich um in der Tensidchemie übliche Block-, Misch- oder Mischblockaddukte handeln.

- Ganz bevorzugte Emulgatoren D sind solche, die sich von
- 20 C_{12} - C_{18} -Alkyl- oder Octyl- oder Nonylphenylpolyethoxylaten ableiten, die im Mittel mehr als 10 Ethylenoxideinheiten und vorzugsweise mehr als 20 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisen, sowie deren Mischungen.

- Bevorzugte organische Lösungsmittel F sind solche
- 25 Lösungsmittel, die bei Raumtemperatur mit Wasser mischbar sind.

Weitere Hilfsmittel G sind beispielsweise Wasser, Verlaufshilfsmittel, Thixotropiermittel, wachsähnliche Stoffe, wie Ethylen-Copolymerisate, Netzmittel, Verdicker, Konservierungsmittel und Pigmente.

- 5 Die Herstellung kann im Prinzip so erfolgen, daß man aus den Komponenten C und E eine Paste herstellt, die man dann mit der Alkylharzdispersion auflackt. In der Regel wird man jedoch vorziehen, eine Mischung bestehend aus den Komponenten A-F herzustellen.
- 10 Beide Herstellungsmethoden gewährleisten, daß die Aluminiumbronze homogen in den einzelnen Teilchen der dispersen Phase verteilt ist.

- 15 Die Zweischicht-Metalleffekt-Lackierung kann bei Temperaturen von 80 bis 180°C, vorzugsweise 110 bis 140°C eingebrannt werden.

Beispiel 1

a) Zusammensetzung der Alkydharzdispersion:

5 11,88 Gew.-% hydrierte C₁₆-C₁₈-Fettsäuren,
 7,82 Gew.-% Trimethylolpropan,
 3,32 Gew.-% Pentaerythrit,
 7,57 Gew.-% Phthalsäureanhydrid,
 2,48 Gew.-% Dimethylolpropionsäure,
 8,31 Gew.-% "Isophoron"diisocyanat,
10 1,49 Gew.-% Triethylamin,
 5,94 Gew.-% N-Methylpyrrolidon,
 0,4 Gew.-% Polyethylenoxid (auf Nonylphenol ge-
 startet, durchschnittliche 20 Ethylen-
 oxideinheiten pro Molekül),
 50,79 Gew.-% Wasser.

15 Säurezahl des Alkydharzes : 26, Hydroxyzahl des
 Alkydharzes : 144.

b) Lackherstellung:

20 (1) Aufschlämmung von 50 g Aluminiumpaste, 65 gew.-%
 ig in Wasser ($\hat{=}$ 32,5 g Aluminium), in 50 g Butyl-
 acetat;
 Auflackung mit
 144 g Alkydharzdispersion (a) ($\hat{=}$ 67,7 g Alkydharz),
 35 g wasserlöslichem Melaminharz, 80 gew.-%-ig in
 Wasser ($\hat{=}$ 28 g Melaminharz),
25 20 g (3-Benzyl-4-hydroxy-biphenyl)-polyglykol-
 ether,

15 g wasserverdünnbarem Polyurethan (Borchigel L 75)
und
130 g Wasser zur Viskositätseinstellung.

- c) Verarbeitung:
- 5 Der Lack (b) wurde mittels Spritzpistole auf ein grundiertes und gefülltes Karosserieteil aufgebracht. Nach 5 Minuten Ablüften wurde mit einem handelsüblichen, lösungsmittelhaltigen Acrylatharz überspritzt und bei 130°C 30 Minuten eingebrannt.
- 10 d) Resultat:
Der Überzug zeigte einen hervorragenden Bronzestand (sowohl in Silbergrau als auch in Buntmetallic).

Beispiel 2

- b) Anreibung in Bindemittel mit
- 15 4 g Aluminiumpaste, 65 gew.-%-ig in Testbenzin/
Aromatengemisch (\approx 2,6 g Aluminium),
5 g Aluminiumpaste, 65 gew.-%-ig in Wasser
(\approx 3,25 g Aluminium),
5 g Isopropanol,
20 5 g Butylacetat,
1 g (3-Benzyl-4-hydroxy-biphenyl)-polyglykolether,
1 g auf Sorbit gestartetem Polypropylenoxid
(Funktionalität 4.3, OH-Gehalt 14.5 Gew.-%,
Molekulargewicht ca. 500),
25 6 g Alkydharzdispersion 1 a, 47 gew.-%-ig in
Wasser (\approx 2,82 g Alkydharz);

- 15 = 16.

Auflackung mit

- 26 g Alkydharzdispersion 1 a, 47 gew.-%-ig in Wasser
(\approx 12,22 g Alkydharz),
3 g wasserverdünnbarem Polyurethan (Borchigel L 75),
5 1 g (3-Benzyl-4-hydroxy-biphenyl)-polyglykolether,
1 g auf Sorbit gestartetem Polypropylenoxid (s.o.),
5 g wasserlöslichem Melaminharz, 80 gew.-%-ig in Wasser
(\approx 4 g Melaminharz), und
30 g Wasser zur Viskositätseinstellung.

- 10 (c) und (d) wie in Beispiel 1.